

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-171103

(43)公開日 平成5年(1993)7月9日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 163/00	P J K	8830-4 J		
C 0 8 L 57/00	L M H	7167-4 J		
63/00	N J P	8830-4 J		
	N J T	8830-4 J		
C 0 9 D 133/02	P F W	7921-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 14 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平3-357085	(71)出願人	000004341 日本油脂株式会社 東京都千代田区有楽町 1 丁目10番 1 号
(22)出願日	平成 3 年(1991)12月25日	(72)発明者	上栗 善政 神奈川県横浜市栄区公田町1612 グレース ナガシマ201
		(72)発明者	佐藤 茂和 神奈川県鎌倉市大船 4 - 4 - 8 クラシナ 101
		(74)代理人	弁理士 内山 充

(54)【発明の名称】 塗料用樹脂組成物

(57)【要約】

【構成】(A)カルボキシル基をもつ(メタ)アクリル酸誘導体単位を含有する酸価25~125、水酸基価30~150、数平均分子量500~10,000及びガラス転移温度-20~40℃のアクリル系共重合体と

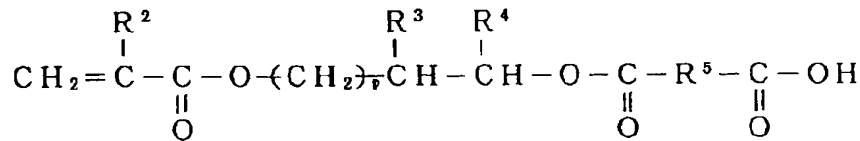
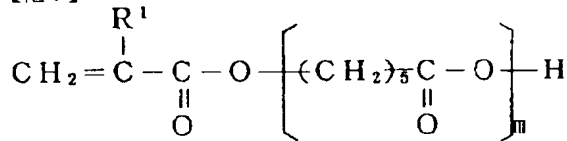
(B)エポキシ基をもつ不飽和単量体単位を含有するエポキシ当量230~1500、水酸基価30~150、数平均分子量500~10,000及びガラス転移温度-20~40℃のアクリル系共重合体と(C)アミノ樹脂とから成り、(A)成分のカルボキシル基/(B)成分のエポキシ基モル比が0.5~2で、(C)成分の含有量が樹脂固形分量に対し5~25重量%である塗料用樹脂組成物。

【効果】特に耐酸性及び耐スリ傷性に優れる塗膜を形成することができ、自動車外板などの上塗り塗料として好適に用いられる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 一般式

【化 1】



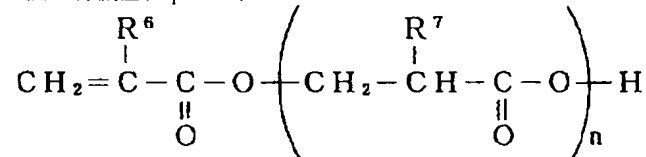
(式中の R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 及び R<sup>4</sup> はそれぞれ水素原子又はメチル基で、それらは同一でもたがいに異なってもよく、R<sup>5</sup> は炭素数 2～10 の二価の有機基、p は 0、1

(式中の R<sup>1</sup> は水素原子又はメチル基、m は 1～5 の整数である)

【化 2】

又は 2 である) 及び

【化 3】

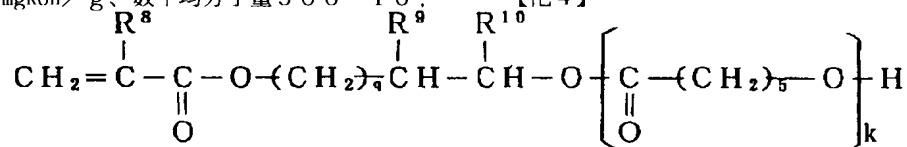


(式中の R<sup>6</sup> 及び R<sup>7</sup> はそれぞれ水素原子又はメチル基で、それら同一でもたがいに異なってもよく、n は 1～10 の整数である) で表される化合物の中から選ばれた少なくとも 1 種のカルボキシル基をもつ不飽和単量体の単位を含有する酸価 25～125 mgKOH/g、水酸基価 30～150 mgKOH/g、数平均分子量 500～10,000 及びガラス転移温度 -20～40℃ のアクリル系共重合体と、(B) エポキシ基をもつ不飽和単量体単位を含有するエポキシ当量 230～1500、水酸基価 30～150 mgKOH/g、数平均分子量 500～10,000 及びガラス転移温度 -20～40℃ のアクリル系共重合体と、(C) アミノ樹脂とから成り、(A) 成分のカルボキシル基と (B) 成分のエポキシ基との官能基比がモル比で 0.5:1～2:1 であり、かつ (C) 成分の含有量が (A) 成分と (B) 成分と (C) 成分との合計固形分量に対し 5～25 重量%であることを特徴とする塗料用樹脂組成物。

000 及びガラス転移温度 -20～40℃ のアクリル系共重合体と、(C) アミノ樹脂とから成り、(A) 成分のカルボキシル基と (B) 成分のエポキシ基との官能基比がモル比で 0.5:1～2:1 であり、かつ (C) 成分の含有量が (A) 成分と (B) 成分と (C) 成分との合計固形分量に対し 5～25 重量%であることを特徴とする塗料用樹脂組成物。

【請求項 2】 (A) 成分及び (B) 成分のアクリル系共重合体が、一般式

【化 4】



(式中の R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup> 及び R<sup>10</sup> はそれぞれ水素原子又はメチル基で、それらは同一でもたがいに異なってもよく、k は 1～5 の整数、q は 0、1 又は 2 である) で表される水酸基をもつアクリル系単量体の ε-カプロラクトン変性物の中から選ばれた少なくとも 1 種の不飽和単量体の単位を含有するものである請求項 1 記載の塗料用樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は新規な塗料用樹脂組成物、さらに詳しくは、家電製品や自動車外板などの上塗り塗料として好適な、耐酸性及び耐スリ傷性に優れた塗膜を形成する塗料用樹脂組成物に関するものである。

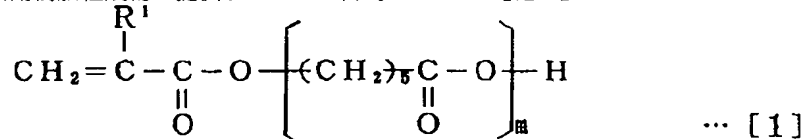
【0002】

【従来の技術】 従来、自動車外板などに塗装される上塗り塗料としては、主にアクリル樹脂とメラミン樹脂とから成るアクリル/メラミン系硬化塗料が用いられている。しかしながら、このような系の塗料においては、塩基性のメラミン樹脂が多量に含まれているため、耐酸性に劣り、酸性雨によって雨ジミが発生しやすいなどの欠点がある。したがって、メラミン樹脂を含有しないウレタン系塗料が一部使用されており、またカルボキシル基とエポキシ基との架橋反応によって硬化する塗料の使用が試みられている(特開平 1-139653 号公報)。一方、自動車外板などに施された従来の上塗り塗膜は洗車時などにおいてスリ傷が付きやすく、特に最近

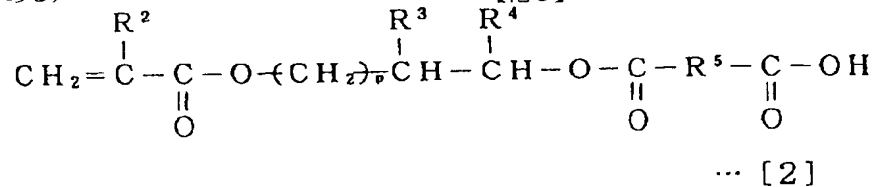
需要が増大している濃色系の塗膜ではスリ傷が目立つなど、好ましくない事態を招くため、塗膜の耐スリ傷性の向上が望まれていた。そのため、耐スリ傷性に優れた塗膜を与える塗料について、これまで種々の研究がなされ、例えばアクリル系ポリオール樹脂と低分子量ポリオール樹脂とメラミン樹脂とから成る塗料が提案されている（特開昭64-43373号公報、特開昭64-43374号公報）。しかしながら、これらの塗料においては、メラミン樹脂を多量に含有するため、その塗膜は前記したように耐酸性が不足し、酸性雨によって雨ジミが発生しやすいという問題がある。

#### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような事情のもとで、耐酸性及び耐スリ傷性に優れた塗膜を形成し、家電製品や自動車外板などの上塗り塗料として好適に用いられる塗料用樹脂組成物を提供することを目的と



【0006】（式中のR<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基、mは1～5の整数である）



【0008】（式中のR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>はそれぞれ水素原子又はメチル基で、それらは同一でもたがいに異なってもよく、R<sup>5</sup>は炭素数2～10の二価の有機基、

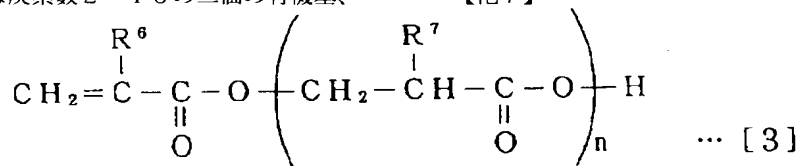
【0007】

【化6】

pは0、1又は2である）及び

【0009】

【化7】



【0010】（式中のR<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>はそれぞれ水素原子又はメチル基で、それら同一でもたがいに異なってもよく、nは1～10の整数である）で表される化合物の中から選ばれた少なくとも1種のカルボキシル基をもつ不飽和単量体の単位を含有する酸価25～125mgKOH/g、水酸基価30～150mgKOH/g、数平均分子量500～10,000及びガラス転移温度-20～40℃のアクリル系共重合体と、（B）エポキシ基をもつ不飽和単量体単位を含有するエポキシ当量230～1500、水酸基価30～150mgKOH/g、数平均分子量500～10,000及びガラス転移温度-20～40℃

してなされたものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは耐酸性及び耐スリ傷性に優れた塗膜を形成しうる塗料用樹脂組成物を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、特定のカルボキシル基をもつ不飽和単量体単位を含有し、かつ酸価、水酸基価、数平均分子量及びガラス転移温度が所定の範囲にある水酸基含有アクリル系共重合体と、エポキシ基をもつ不飽和単量体単位を含有し、かつエポキシ当量、水酸基価、数平均分子量及びガラス転移温度が所定の範囲にある水酸基含有アクリル系共重合体とアミノ樹脂とを特定の割合で含有する樹脂組成物により、前記目的を達成しうることを見出し、この知見に基づき本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、（A）一般式

【0005】

【化5】

のアクリル系共重合体と、（C）アミノ樹脂とから成り、（A）成分のカルボキシル基と（B）成分のエポキシ基との官能基比がモル比で0.5：1～2：1であり、かつ（C）成分の含有量が（A）成分と（B）成分と（C）成分との合計固形分量に対し5～25重量%であることを特徴とする塗料用樹脂組成物を提供するものである。

【0011】以下、本発明を詳細に説明する。塗膜の耐スリ傷性を向上するには、塗膜に高いエントロピー弾性を付与する必要がある。高いエントロピー弾性を有した塗膜は、表面を擦過する応力に対して、変形が小さく、

しかも変形後、応力が取り除かれると瞬間的に変形が回復するため、スリ傷が付きにくい。このような高いエントロピー弾性を有した塗膜を得るためには、網目構造を、架橋密度が大きく（架橋間分子量が小さく）、かつ架橋点間の分子構造が柔軟性に優れたものでなければならない。

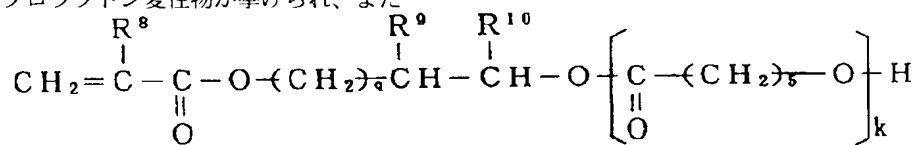
【0012】本発明組成物において、(A)成分として用いられるアクリル系共重合体はカルボキシル基を有し、(B)成分として用いられるアクリル系共重合体のエポキシ基とエステル化反応することにより架橋する。この架橋により形成した二級水酸基は、該(A)成分及び(B)成分が含有する水酸基と同様に、(C)成分のアミノ樹脂と架橋反応する。本発明組成物はこのような架橋反応の組合せにより、架橋密度の大きな塗膜を形成することができる。本発明組成物における(A)成分のアクリル系共重合体は、前記一般式[1]、[2]及び[3]で表される化合物の中から選ばれた少なくとも1種のカルボキシル基をもつ不飽和単量体の単位を含有することが必要である。これらのカルボキシル基をもつ不飽和単量体は、カルボキシル基を有するアクリル系単量体として最も一般的なアクリル酸やメタクリル酸に比べて重合にあずかる炭素-炭素二重結合とカルボキシル基との距離が長く、重合体形成後、カルボキシル基は主鎖の立体障害を受けにくいいため反応性に優れ、架橋密度の大きな塗膜を得るのに有効である。さらに、主鎖とカルボキシル基との間の側鎖に柔軟屈曲性に優れるエステル結合が存在するため、前記カルボキシル基とエポキシ基との架橋によって得られる網目構造は柔軟性に優れたものとなる。したがって、本発明の塗料用樹脂組成物は耐スリ傷性の優れる塗膜を形成することができる。

【0013】本発明組成物における(A)成分のアクリル系共重合体には、原料単量体の1つとして、前記一般式[1]、[2]あるいは[3]で表されるカルボキシル基をもつ不飽和単量体を用いられる。該一般式[1]で表される不飽和単量体としては、アクリル酸やメタクリル酸のε-カプロラクトン変性物が挙げられ、また一

般式[2]で表される不飽和単量体としては、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシブチルなどの水酸基含有アクリル系単量体を、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸などの脂肪族ジカルボン酸や芳香族ジカルボン酸又はその酸無水物、エステル、酸ハライドなどの反応性誘導体により変性したものが挙げられる。さらに該一般式[3]で表される不飽和単量体としては、アクリル酸やメタクリル酸のマイケル付加反応物を挙げることができる。これらのカルボキシル基をもつ不飽和単量体のあるものは市販品として入手が可能である。この市販品としては、例えばアロニックスM-5300〔東亜合成化学工業(株)製、商品名、アクリル酸1モルにε-カプロラクトン2モルを付加したもの〕、アロニックスM-5400〔東亜合成化学工業(株)製、商品名、アクリル酸2-ヒドロキシエチルと無水フタル酸との付加物〕、アロニックスM-5500〔東亜合成化学工業(株)製、商品名、アクリル酸2-ヒドロキシエチルと無水コハク酸との付加物〕、アロニックスM-5600〔東亜合成化学工業(株)製、商品名、アクリル酸のマイケル付加反応によって得られるアクリル酸ダイマー〕、ライトエステルHOA-MS〔共栄社油脂化学工業(株)製、商品名、アクリル酸2-ヒドロキシエチルと無水コハク酸との付加物〕、ライトエステルHO-MS〔共栄社油脂化学工業(株)製、商品名、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルと無水コハク酸との付加物〕などが挙げられる。これらのカルボキシル基をもつ不飽和単量体は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。該(A)成分のアクリル系共重合体には、他の原料単量体として水酸基をもつ不飽和単量体を用いられる。この水酸基をもつ不飽和単量体としては、例えば一般式

【0014】

【化8】



… [4]

【0015】(式中のR<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>はそれぞれ水素原子又はメチル基で、それらは同一でもたがいに異なってもよく、kは1～5の整数、qは0、1又は2である)で表される水酸基をもつアクリル系単量体のε-カプロラクトン変性物が好適である。このような単量体は、重合体形成後の側鎖末端の水酸基が主鎖の立体障害を受けにくく、かつ側鎖が柔軟性に優れるため、耐スリ傷性に優れる塗膜を得るのに有効である。前記一般式

[4]で表される不飽和単量体としては、例えば(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシブチルなどの水酸基をもつアクリル系単量体にε-カプロラクトン1～5モルを付加して変性したものが挙げられる。このようなものの市販品としては、例えばプラクセルD A-1〔ダイセル化学工業(株)製、商品名、アクリル酸2-ヒドロキシエチル1モルとε-カプロラク

トン1モルとの付加物]、プラクセルFA-4 [ダイセル化学工業(株)製、商品名、アクリル酸2-ヒドロキシエチル1モルとε-カプロラクトン4モルとの付加物]、プラクセルFM-1、プラクセルFM-2、プラクセルFM-3、プラクセルFM-4 [いずれもダイセル化学工業(株)製、商品名、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル1モルとε-カプロラクトン1モル、2モル、3モル、4モルとの付加物]などが挙げられる。

【0016】また、このようなラクトン変性アクリル系単量体の他に、水酸基をもつ不飽和単量体として、公知の不飽和単量体及び不飽和単量体の変性物を使用することができる。このようなものとしては、例えば(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシブチルなどのアクリル酸やメタクリル酸の炭素数2~4のヒドロキシアシルエステル、α,β-不飽和カルボン酸と、カージュラE10 [シェル化学(株)製、商品名]やα-オレフィンエポキシドなどのモノエポキシ化合物との付加物などが挙げられる。これらの水酸基をもつ不飽和単量体は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ

て用いてもよい。

【0017】該(A)成分のアクリル系共重合体は、所望に応じ共重成分として他の不飽和単量体を用いることができる。この他の不飽和単量体としては、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、sec-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸の炭素数1~18のアルキルエステル、スチレン、α-メチルスチレン、p-ビニルトルエンなどのスチレン誘導体、さらにはアクリロニトリル、アクリルアミド、酢酸ビニルなどが挙げられる。これらの単量体は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ

て用いてもよい。

【0018】本発明組成物においては、この(A)成分のアクリル系共重合体は酸価が25~125mgKOH/g、好ましくは30~100mgKOH/g、水酸基価が30~150mgKOH/g、好ましくは30~120mgKOH/g、数平均分子量が500~10,000、好ましくは1500~4500及びガラス転移温度が-20~40℃、好ましくは-10~20℃の範囲にあることが必要である。該酸価が25mgKOH/g未満では(B)成分のエポキシ基との架橋反応が十分に起こらないため、架橋密度が低くて塗膜の耐スリ傷性に劣るし、125mgKOH

／gを超えると溶剤に対する溶解性及び(B)成分や(C)成分に対する相溶性が低下する。一方、水酸基価が30mgKOH/g未満では(C)成分との架橋反応が不十分で、架橋密度が低く、塗膜の耐スリ傷性に劣るし、150mgKOH/gを超えると溶剤に対する溶解性及び(B)成分や(C)成分に対する相溶性が低下する。また数平均分子量が500未満では硬化性に劣り、得られる塗膜の架橋密度が小さいため耐スリ傷性に劣るし、10,000を超えると塗膜形成時の粘度が高く、流動性が低下し、平滑な塗面が得られない。なお、本発明でいう数平均分子量とは、GPCによりポリスチレンを標準物質として作成した検量線から求めた値のことである。さらに、ガラス転移温度が-20℃未満では塗膜硬度が不足するし、40℃を超えると塗膜の柔軟性が不十分となり、耐スリ傷性が低下する。

【0019】本発明組成物における(B)成分のアクリル系共重合体において、原料単量体の1つとして用いられるエポキシ基をもつ不飽和単量体としては、例えばグリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテルなどが挙げられ、これらは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ

て用いてもよい。また、該(B)成分のアクリル系共重合体において、他の原料単量体として用いられる水酸基をもつ不飽和単量体としては、前記(A)成分のアクリル系共重合体の説明において例示した水酸基をもつ不飽和単量体を挙げることができ、これらは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ

て用いてもよい。さらに、該(B)成分のアクリル系共重合体においては、所望に応じ共重成分として、他の不飽和単量体を用いることができる。この他の不飽和単量体としては、前記(A)成分のアクリル系共重合体の説明において例示した他の不飽和単量体を挙げることができ、これらは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせ

て用いてもよい。

【0020】この(B)成分のアクリル系共重合体は、エポキシ当量が230~1500、好ましくは250~1000、水酸基価が30~150mgKOH/g、好ましくは30~120mgKOH/g、数平均分子量が500~10,000、好ましくは1500~4500及びガラス転移温度が-20~40℃、好ましくは-10~20℃の範囲にあることが必要である。該エポキシ当量が230未満では塗膜の硬化ひずみが大きく、塗膜表面に縮みが発生し、平滑な塗面が得られないし、1500を超えると(A)成分のカルボキシル基との架橋反応が十分に起こらず、架橋密度の小さい塗膜となり、耐スリ傷性が低下する。なお、このエポキシ当量は、エポキシ基1g当量当たりの樹脂の重量g数で表される。一方、水酸基価が30mgKOH/g未満では(C)成分との架橋反応が不十分で、架橋密度が低く、塗膜の耐スリ傷性に劣るし、150mgKOH/gを超えると溶剤に対する溶解性及

び(A)成分や(C)成分に対する相溶性が低下する。また数平均分子量が500未満では硬化性に劣り、得られる塗膜の架橋密度が小さいため耐スリ傷性に劣るし、10,000を超えると塗膜形成時の粘度が高く、流動性が低下し、平滑な塗面が得られない。さらに、ガラス転移温度が-20℃未満では塗膜硬度が不足するし、40℃を超えると塗膜の柔軟性が不十分となり、耐スリ傷性が低下する。前記(A)成分のアクリル系共重合体及び(B)成分のアクリル系共重合体の製造方法については特に制限はなく、従来塗料用アクリル系共重合体の製造において慣用されている方法、例えば溶液重合合法などにより製造することができる。

【0021】本発明組成物においては、(C)成分としてアミノ樹脂が用いられる。このアミノ樹脂としては、例えばメラミン、ベンゾグアナミン、尿素などとホルムアルデヒドとを縮合又は共縮合させたのち、生成したメチロール基をメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノールなどのアルコールによって部分的に、あるいは完全にエーテル化したアルキルエーテル化アミノ樹脂が用いられる。本発明組成物においては、前記(A)成分と

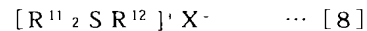
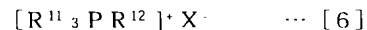
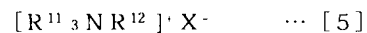
(B)成分は、(A)成分のカルボキシル基と(B)成分のエポキシ基との官能基比がモル比で0.5:1~2:1、好ましくは0.6:1~1.5:1になるような割合で配合することが必要である。このモル比が前記範囲を逸脱すると一方の官能基が他方の官能基に対して大幅に不足し、十分な架橋反応が起こらず、塗膜は架橋密度が小さく、耐スリ傷性の劣るものとなる。本発明組成物における(C)成分の含有量は、該(A)成分と

(B)成分と(C)成分との合計固形分量に対して5~25重量%、好ましくは10~23重量%の範囲にあることが必要である。この量が5重量%未満では塗膜の架橋密度が小さく、耐スリ傷性に劣るし、25重量%を超えると塗膜の耐酸性が低下する。

【0022】本発明の塗料用樹脂組成物は、通常溶液の形で用いられ、溶剤としては、例えばヘキサン、ヘプタン、オクタン、キシレン、トルエンなどの炭化水素系、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテルなどのエステル系、ヘキシルエーテル、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルなどのエーテル系、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、アミルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、シクロヘキサノールなどのアルコール系、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロンなどのケトン系、さらにはスワゾール3

10、スワゾール1000、スワゾール1500[いずれもコスモ石油(株)製、商品名]などの芳香族石油溶剤系などを好適に使用することができる。本発明の塗料用樹脂組成物には、必要に応じて紫外線吸収剤、光安定剤、レベリング剤、流動調整剤、染料、顔料、硬化触媒などを配合することができる。

【0023】次に、該硬化触媒について具体的に説明する。本発明組成物は、(A)成分のカルボキシル基と(B)成分のエポキシ基とのエステル化反応、及び(A)成分、(B)成分中の水酸基と(C)成分のアミノ樹脂との反応により硬化し、これらの反応は特定の触媒の添加によって促進することができる。前者の反応を促進する触媒としてはルイス酸が好適である。具体的には、塩化スズ、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、三フッ化ホウ素エーテラート、三フッ化ホウ素フェノラート、さらには、一般式



(式中の $R^{11}$ は炭素数1~12のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルカリール基、アルカノール基又はシクロアルキル基であって、2個の $R^{11}$ はたがいに結合してN、P、O又はSをヘテロ原子とする複素環を形成していてもよく、 $R^{12}$ は水素原子、炭素数1~12のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルカリール基、 $X^-$ は $SbF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $PF_6^-$ 又は $BF_4^-$ である)で表されるアンモニウム、ホスホニウム、オキシニウム及びスルホニウム化合物などを用いることができる。

【0024】また、後者の反応の触媒としては、例えばp-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸及び脂肪族スルホン酸系界面活性剤を脱陽イオン化して得られる脂肪族スルホン酸化合物などのスルホン酸類、モノメチルリン酸、モノエチルリン酸、ジメチルリン酸、ジエチルリン酸などの酸触媒を使用することができる。この際、前記酸触媒はアミン類、例えばモノエチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、t-ブチルアミン、ペンチルアミンなどの一級アミン類、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジペンチルアミンなどの二級アミン類、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、ピリジン、N-メチルモルホリンなどの三級アミン類との中和塩でもさしつかえない。さらに、前記酸触媒は、単官能エポキシ化合物、例えばフェニルグリシジルエーテル、バーサチック酸グリシジルエステル、

スチレンオキシド、ビスフェノールA型エポキシ化合物などとのβ-ヒドロキシエステル体とすることができるし、脂肪族又は脂環式の一級、二級若しくは三級アルコールとのエステル体とすることもできる。これらの触媒の添加量は、該組成物中の(A)成分と(B)成分と(C)成分との合計固形分量に対して0.01~2重量%の範囲にあるのが望ましい。

【0025】本発明組成物は、着色剤を含有しないクリアー上塗り塗料として、あるいは着色剤を含有した着色上塗り塗料として使用することができる。該着色剤としては、例えばペリレン系、アゾレーキ系、モノアゾ、ジスアゾなどのアゾ系、キナクリドン系、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーンなどの銅フタロシアニン系などの有機顔料、酸化鉄、カーボンブラック、二酸化チタンなどの無機顔料が好ましく用いられる。本発明組成物をクリアー上塗り塗料として用いる場合には、通常着色剤を含有したベースコート塗料と組み合わせて塗装する。すなわち、該ベースコート上にウエットオンウエットでクリアー塗料を塗装し、同時に加熱硬化させる2コート1ベイク方式によって塗膜を形成する。また、着色剤を含有した着色上塗り塗料として用いる場合には、着色ベースコート塗料を組み合わせて塗装する前記の2コート1ベイク方式又は該ベースコート塗料を塗装しない1コート1ベイク方式によって塗膜を形成する。本発明組成物の塗装は、例えばエアスプレー、エアレススプレー、回転霧化方式によって行うのが望ましく、また形成される塗膜の厚さは通常20~60μmの範囲で選ばれる。加熱温度は120~160℃の範囲が好ましく、加熱時間は10~60分間程度で十分である。

#### 【0026】

【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。なお、塗膜性能は以下の方法に従って評価した。

##### (1) 塗膜外観

塗膜外観を平滑性、ツヤ感から目視により、次の判定基準に従い評価した。

◎：非常に良好

△：やや不良

×：不良

##### (2) 鉛筆硬度

JIS K-5400 8.4.2 (1990)、手かき法による。

##### (3) 耐酸性

40wt%硫酸2mlを試験片上にスポット状に乗せ、50℃で20分間放置後、塗膜の異常を目視にて次の判定基準に従い評価した。

◎：非常に良好

○：良好

△：やや不良

×：不良

##### (4) 耐沸水性

試験片を沸とう水に3時間浸せき後、塗膜の異常を目視にて判定した。

##### 【0027】(5) 耐衝撃性

デュボン式衝撃変形試験器[JIS K-5400 8.3.2 (1990)]を用いて、半径6.35mmの撃ち型に試験片をはさみ、500gのおもりを40cmの高さから落下させた際の塗膜の損傷を目視にて判定した。

##### (6) 耐スリ傷性

ポリエチレン製自動車用洗車ブラシの中心から15cmの位置に試験片を固定し、水流下400rpmで1時間洗車ブラシを回転させた際の塗面上の傷を目視にて次の判定基準に従い評価した。

◎：塗面にほとんど傷が認められない。

○：塗面にやや傷が認められる。

×：塗面に密に傷が認められる。

##### (7) 促進耐候性

サンシャインカーボンアーク灯式[JIS K-5400 9.8.1 (1990)]を用いて、1000時間曝露後、塗膜の60度-60度鏡面光沢値を測定し、未曝露時の光沢値と比較した。

##### (8) 架橋間分子量

上塗り塗膜の単独塗膜を作成し、動的粘弾性測定器[(株)オリエンテック製、RHEOVIBRON、DDV-II-EA]によって、動的粘弾性と温度の関係を測定し、次式によって架橋間分子量を求めた。

$$Mc = 3 \rho R T / E h$$

[ただし、Mcは架橋間分子量、ρは塗膜密度(g/cm<sup>3</sup>)、Rは気体定数(8.31×10<sup>7</sup>dyn・cm/mol・K)、Tは高温弾性率到達温度(°K)、Ehは高温弾性率(dyn/cm<sup>2</sup>)である]

##### 【0028】製造例1~6

アクリル系共重合体溶液A-1~A-6の製造  
温度計、還流冷却器、攪拌機を備えた4つ口フラスコに、スワゾール1000[コスモ石油(株)製、芳香族系溶剤]40重量部、n-ブタノール10重量部を仕込み、攪拌下で加熱し130℃に昇温したのち、その温度を一定に保持しながら第1表記載の単量体混合物を2時間要して添加した。添加終了後、さらに1時間保持したのち、t-ブチルペルオキシベンゾエート0.6重量部とスワゾール1000 2.4重量部との混合物を添加し、その後2時間保持してから冷却した。次いで、n-ブタノールを加え、固形分50wt%のアクリル系共重合体溶液A-1~A-6を製造した。A-1~A-6におけるアクリル系共重合体の物性を第1表に示す。

##### 【0029】比較製造例1、2

アクリル系共重合体溶液A-7、A-8の製造  
製造例1~6と同様にしてアクリル系共重合体溶液A-7、A-8を製造した。A-7、A-8におけるアクリ

ル系共重合体の特性値を第1表に示す。

【表1】

【0030】

第1表

アクリル系共重合体溶液の種類	製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6	比較製造例1	比較製造例2
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8
単量体混合物組成(重量部)	アロニックスM-5300	29.60	-	-	-	-	-	-
	アロニックスM-5600	-	18.70	18.70	9.40	31.20	-	6.20
	ブタクセルFM-1	26.10	26.10	-	43.50	13.00	-	26.10
	メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	-	-	13.90	-	-	13.90	-
	メタクリル酸2-エチルヘキシル	20.00	15.00	20.00	20.00	15.00	20.00	10.00
	メタクリル酸シクロヘキシル	-	-	-	-	-	-	26.70
	ステレン	15.83	5.00	-	8.40	5.00	-	5.00
	メタクリル酸n-ブチル	8.47	31.00	41.00	18.70	34.10	45.30	26.00
	アクリル酸n-ブチル	-	4.20	6.40	-	1.70	13.10	-
	アクリル酸	-	-	-	-	-	7.70	-
共重合体特性値	合計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
	t-ブチルペルオキシベンゾエート	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70
	水酸基価 (mgOH/g)	60	60	60	100	30	60	60
	酸価 (mgOH/g)	60	60	60	30	100	60	20
	ガラス転移温度 (°C)	5	5	10	5	10	10	25
	数平均分子量	1900	3500	4100	3300	2100	5000	4500

## 【0031】製造例7～10

アクリル系共重合体溶液B-1～B-4の製造  
温度計、還流冷却器、攪拌機を備えた4つ口フラスコ  
に、スワゾール100040重量部、n-ブタノール1  
0重量部を仕込み、攪拌下で加熱し130℃に昇温した  
のち、その温度を一定に保持しながら第2表記載の単量  
体混合物を2時間要して添加した。添加終了後、さらに

1時間保持したのち、t-ブチルペルオキシベンゾエー  
ト0.6重量部とスワゾール1000 2.4重量部との  
混合物を添加し、その後2時間保持してから冷却した。  
次いでスワゾール1000を加え、固形分50wt%のア  
クリル系共重合体溶液B-1～B-4を製造した。B-  
1～B-4におけるアクリル系共重合体の特性値を第2  
表に示す。



## 【0032】比較製造例3～5

アクリル系共重合体溶液B-5～B-7の製造

製造例7～10と同様にしてアクリル系共重合体溶液B-5～B-7を製造した。B-5～B-7におけるアク

リル系共重合体の特性値を第2表に示す。

## 【0033】

【表2】

第2表

アクリル系共重合体溶液種類	製造例7		製造例8		製造例9		製造例10		比較製造例3		比較製造例4		比較製造例5	
	B-1	B-2	B-2	B-2	B-3	B-3	B-4	B-4	B-5	B-5	B-6	B-6	B-7	B-7
単量体混合物組成 (重量部)	メタクリル酸グリジン	56.80	28.40	28.40	28.40	28.40	28.40	28.40	8.90	8.90	28.40	28.40	28.40	28.40
	ブタクリル酸FM-1	17.40	-	-	-	-	28.30	28.30	34.80	34.80	8.70	8.70	-	-
	ブタクリル酸FM-3	-	33.70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	-	-	-	18.50	18.50	-	-	-	-	-	-	18.50	18.50
	メタクリル酸2-エチルヘキシル	10.00	10.00	10.00	20.00	20.00	10.00	10.00	20.00	20.00	10.00	10.00	10.00	10.00
共重合体特性値	スチレン	-	8.52	-	-	-	18.98	18.98	7.08	7.08	-	-	30.76	30.76
	メタクリル酸n-ブチル	3.10	18.38	20.20	20.20	20.20	13.31	13.31	29.22	29.22	43.10	43.10	12.34	12.34
	アクリル酸n-ブチル	12.70	-	12.90	12.90	12.90	-	-	-	-	9.80	9.80	-	-
	合計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
	t-ブチルペルオキシベンゾエート	4.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	4.00	4.00
共重合体特性値	水酸基価 (mgOH/g)	40	40	40	80	80	65	65	80	80	20	20	80	80
	エポキシ当量 (g/eq)	250	500	500	500	500	500	500	1596	1596	500	500	500	500
	ガラス転移温度 (°C)	10	5	5	12	12	26	26	9	9	10	10	50	50
	数平均分子量	1600	2400	2400	2200	2200	2100	2100	2300	2300	2800	2800	1900	1900

## 【0034】実施例1～8

## (1) 上塗り塗料の調製

第3表に示す組成の上塗り塗料A～Hを調製した。なお、各上塗り塗料には、第3表に示す成分以外に、紫外線吸収剤及び光安定剤としてチヌビン900（チバガイギー社製、商品名）及びチヌビン440（チバガイギー社製、商品名）それぞれ1重量部を、レベリング剤としてモダフロー（モンサント社製、商品名）0.5重量部

を、樹脂固形分100重量部に対して加えた。このようにして得られた上塗り塗料を、スワゾール150/n-ブタノールの混合溶液（重量比90/10）で粘度25秒（フォードカップ#4/20°C）に調整し、塗装に供した。

## 【0035】

【表3】

第3表-1

上塗り塗料種類	種 類	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4	
		A		B		C		D	
上塗り塗料組成 (重量部)	(A)成分	A-1		A-2		A-3		A-4	
	種 類	59.3		53.4		52.1		50.2	
	配合量 (固形分)								
	(B)成分	B-1		B-2		B-3		B-4	
	種 類	22.7		28.6		27.9		26.8	
樹 脂	配合量 (固形分)								
	(C)成分	スーパーベッカミン L-117-60 <sup>1)</sup>		スーパーベッカミン L-117-60		スーパーベッカミン L-117-60		スーパーベッカミン L-117-60	
固 形 分	種 類	18.0		18.0		20.0		23.0	
	配合量 (固形分)								
合計量 (固形分)		100.0		100.0		100.0		100.0	
蝕 媒	種 類	塩化亜鉛		塩化亜鉛		塩化亜鉛		塩化亜鉛	
	配合量 (固形分)	1.0		1.0		1.0		1.0	
着色剤	種 類	-		ルビクロンレッド 451R <sup>2)</sup>		-		-	
	配合量 (固形分)	-		1.0		-		-	
カルボキシル基/エポキシ基 (当量比)		0.7		1.0		1.0		1.0	

【0036】

【表4】

2  
1  
#X  
3  
#X

上塗り塗料種類		実施例5	実施例6	実施例7	実施例8		
上塗り塗料組成 (質量部)	樹脂 固形分	種 類	F	G	H		
		(A)成分	配合量 (固形分)	A-5	A-6	A-5	A-3
			配合量 (固形分)	63.1	56.5	58.8	55.3
	(B)成分	種 類	B-4	B-2	B-3	B-3	
		(B)成分	配合量 (固形分)	16.9	33.5	26.2	24.7
			(C)成分	種 類	スーパベッカミン L-117-60 <sup>1)</sup>	スーパベッカミン L-117-60	サイメル303 <sup>3)</sup>
	(C)成分	配合量 (固形分)		20.0	10.0	15.0	20.0
		合計量 (固形分)	100.0	100.0	100.0	100.0	
	触 媒	種 類	塩化亜鉛	塩化亜鉛	塩化亜鉛/ドデシル ベンゼンスルホン酸	塩化亜鉛	
		配合量 (固形分)	1.0	1.0	1.0/1.0	1.0	
種 類		-	-	-	ラーベン5000 <sup>4)</sup>		
着色剤	配合量 (固形分)	-	-	-	5.0		
	配合量 (固形分)	1.0	1.5	0.6	1.2		

カルボキシシル基/エポキシ基 (当量比)	
----------------------	--

【0037】注

- 1) 大日本インキ化学工業(株)製、メラミン樹脂、加熱  
残分60.0wt%、商品名
- 2) 東ソー(株)製、キナクリドン、商品名
- 3) 三井サイアナミッド(株)製、メラミン樹脂、加熱残  
分98.0wt%、商品名
- 4) コロンビアンケミカル社製、カーボンブラック、商  
品名

【0038】(2) 試験片の作成

実施例 1～7 は次のようにして試験片を作成し、塗膜の性能を評価した。すなわち、リン酸亜鉛化成処理を施した厚さ 0.8 mm のダル鋼板上にエポキシ系カチオン電着 50

塗料〔商品名「アクアNo.4200」日本油脂(株)製〕を乾燥膜厚約20 $\mu$ mとなるように電着塗装し、170℃で20分焼付けを行い、さらに中塗塗料〔商品名「ハイエピコNo.1」日本油脂(株)製〕を乾燥膜厚35 $\mu$ mとなるように塗布し、140℃で30分間焼付けを行って試験用素材とした。この試験用素材上に、ベースコート塗料〔商品名「ベルコートNo.6000、赤」日本油脂(株)製〕を乾燥膜厚が18 $\mu$ mとなるように塗装し、室温で3分間放置したのち、ウェットオンウェットで、前記(1)で得られた上塗り塗料A～Gを乾燥膜厚が30 $\mu$ mになるように塗装し、140℃で30分間焼き付けた。得られた試験片について塗膜性能を求

め、その結果を第4表に示した。また、実施例8は次のようにして試験片を作成し、塗膜性能を評価した。すなわち、前記実施例1～7と同様にして試験用素材を作成し、この上に前記(1)で得られた上塗り塗料Hを乾燥膜厚が30 $\mu$ mとなるように塗装し、140℃で30分

間焼き付け、試験片を作成し、その塗膜性能を評価した。結果を第4表に示す。

【0039】

【表5】

第4表

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
塗膜外観	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○
鉛筆硬度	F	F	F	F	F	F	F	F
耐酸性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐沸水性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
耐衝撃性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
耐スリ傷性	◎	◎	○	○	○	◎	◎	○
促進耐候性 光沢保持率(%)	89	91	92	88	90	91	88	87
架橋間分子量	350	330	290	280	380	360	210	340

【0040】比較例1～6

(1) 上塗り塗料の調製

第5表に示す組成の上塗り塗料a～fを調製した。なお、各上塗り塗料には、第5表に示す成分以外に、紫外

線吸収剤及び光安定剤としてチヌビン900及びチヌビン440それぞれ1重量部を、レベリング剤としてモダフロー0.5重量部を、樹脂固形分100重量部に対して加えた。このようにして得られた上塗り塗料を、スワ

ゾール150/n-ブタノールの混合溶剤（重量比90／10）で粘度25秒（フォードカップ#4／20℃）に調整し、塗装に供した。

【0041】

【表6】

第5表

上塗り塗料種類	比較例1						比較例2						比較例3						比較例4						比較例5						比較例6					
	a						b						c						d						e						f					
	種類						A-4						A-5						A-8						A-7						A-4					
	(A)成分						配合量 (固形分)						42.3						67.9						29.5						52.1					
上塗り塗料組成 (重量部)	樹脂						B-4						B-2						B-6						B-5						B-7					
	固形分						34.8						24.4						12.1						50.5						27.9					
	(B)成分						-						スーパベッカミン L-117-60						スーパベッカミン L-117-60						スーパベッカミン L-117-60						スーパベッカミン L-117-60					
	(C)成分						-						30						20						20						20					
カルボキシ基/エポキシ基 (当量比)	合計量 (固形分)						100.0						100.0						100.0						100.0						100.0					
	種類						塩化亜鉛						塩化亜鉛						塩化亜鉛						塩化亜鉛						塩化亜鉛					
	触媒						1.0						1.0						1.0						1.0						1.0					
	配合量 (固形分)						1.0						0.3						1.0						1.0						1.0					

【0042】(2) 試験片の作成

実施例1～8(2)と同様にして試験用素材を作成し、この上に、ベースコート塗料〔商品名「パールコートNo.6000、赤」日本油脂(株)製〕を乾燥膜厚が18μmとなるように塗装し、室温で3分間放置したのち、ウェットオンウェットで、前記(1)で得られた上塗り

塗料a～fを乾燥膜厚が30μmになるように塗装し、140℃で30分間焼き付けた。得られた試験片について塗膜性能を求め、その結果を第6表に示した。

【0043】

【表7】

第 6 表

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
塗膜 性能	塗膜外観	○	◎	◎	◎	◎	○
	鉛筆硬度	F	F	HB	F	F	F
	耐酸性	◎	×	◎	◎	◎	◎
	耐沸水性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐衝撃性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐スリ傷性	△	◎	△	△	△	△
	促進耐候性 光沢保持率(%)	88	91	90	89	92	87
	架橋間分子量	780	280	790	770	740	310

## 【0044】

【発明の効果】本発明の塗料用樹脂組成物は、一般的な化学性能、物理性能及び耐候性が良好である上、特に耐

酸性と耐スリ傷性に優れる塗膜を形成することができ、例えば自動車外板などの上塗り塗料として好適に用いられる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>  
C 0 9 D 133/14  
157/00  
163/00  
// C 0 8 G 59/20

識別記号  
P F W  
P G Z  
P K E  
N I I W

庁内整理番号  
7921-4 J  
7167-4 J  
8830-4 J  
8416-4 J

F I

技術表示箇所

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-171103

(43)Date of publication of application : 09.07.1993

(51)Int.Cl. C09D163/00  
 C08L 57/00  
 C08L 63/00  
 C08L 63/00  
 C09D133/02  
 C09D133/14  
 C09D157/00  
 C09D163/00  
 // C08G 59/20

(21)Application number : 03-357085

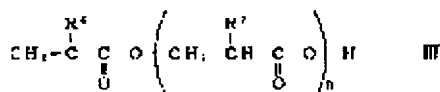
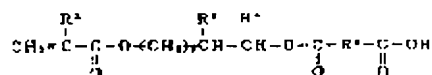
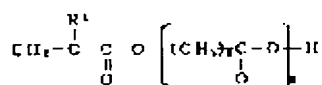
(71)Applicant : NIPPON OIL &amp; FATS CO LTD

(22)Date of filing : 25.12.1991

(72)Inventor : KAMIKURI YOSHIMASA  
 SATO SHIGEKAZU

## (54) RESIN COMPOSITION FOR COATING

(57)Abstract:



**PURPOSE:** To obtain a resin composition for coating consisting of specific two kinds of OH group-containing acrylic copolymers and an amino resin, suitable as a finish coat for household appliance product, outer board for car, etc., and capable of forming a coating film excellent in acid resistance and scratch resistance.

**CONSTITUTION:** The objective composition comprises (A) an acrylic copolymer containing an unit of COOH-containing unsaturated monomer selected from formula I to formula III [R<sup>1</sup> to R<sup>4</sup>, R<sup>6</sup> and R<sup>7</sup> are H or methyl; R<sup>5</sup> is 2-10C dihydric organic group; (m) is 1-5; P is 0, 1 or 2; (n) is 1-10] and having 25-125 mgKOH/g acid value, 30-150mgKOH/g OH group value, 500-10000 number-average molecular weight and -20 to 40° C glass transition temperature, (B) an acrylic copolymer containing an epoxy group-containing unsaturated monomer unit and having 230-1500 epoxy equivalent

weight, OH group value, a number-average molecular weight and a glass transition temperature which is in

the range similar to the component A and (C) an amino resin and having (0.5:1) to (2:1) molar ratio of COOH of the component A and epoxy group of the component B and 5-25wt.% solid content ratio of the component C to total solid content of the components A to C.

**\* NOTICES \***

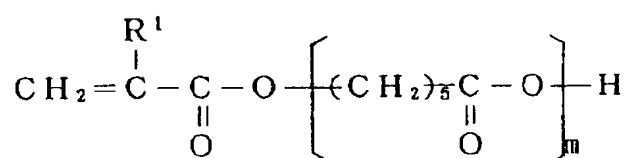
JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

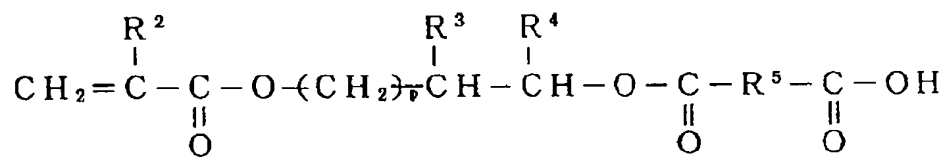
[Claim(s)]

[Claim 1](A) A general formula [Formula 1]

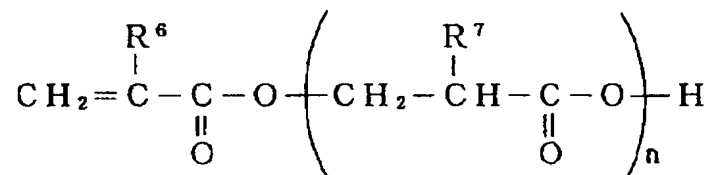


(A hydrogen atom or a methyl group, and m of R<sup>1</sup> in a formula are the integers of 1-5)

[Formula 2]



(they may be the same or may differ mutually, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, and R<sup>4</sup> in a formula are a hydrogen atom or a methyl group, respectively, and p is [ R<sup>5</sup> is an organic group of the bivalence of the carbon numbers 2-10 and ] 0, 1, or 2) -- and [Formula 3]

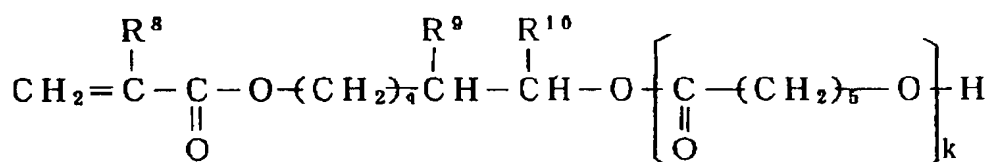


(R<sup>6</sup> and R<sup>7</sup> in a formula are a hydrogen atom or a methyl group, respectively, and) it may be the same in them or may differ mutually -- n -- an integer of 1-10 -- it is -- acid value containing a unit with at least one sort of carboxyl groups selected from compounds expressed of an unsaturated monomer -- 25 to 125 mgKOH/g, The hydroxyl value 30 - 150 mgKOH/g, the number average molecular weights 500-10,000, and a



glass-transition-temperature-20-40 \*\* acrylic copolymer, (B) The weight per epoxy equivalents 230-1500 containing an unsaturation monomeric unit with an epoxy group, the hydroxyl value 30 - 150 mgKOH/g, the number average molecular weights 500-10,000, and a glass-transition-temperature-20-40 \*\* acrylic copolymer, (C) Comprise amino resin and a functional group ratio of a carboxyl group of the (A) ingredient and an epoxy group of the (B) ingredient is 0.5:1-2:1 in a mole ratio, And a coating resin composition, wherein content of the (C) ingredient is 5 to 25 % of the weight to the amount of sum total solid content of the (A) ingredient, the (B) ingredient, and the (C) ingredient.

[Claim 2](A) An acrylic copolymer of an ingredient and the (B) ingredient is a general formula. [Formula 4]



(R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, and R<sup>10</sup> in a formula are a hydrogen atom or a methyl group, respectively, and) They may be the same, or may differ mutually and k The integer of 1-5, q -- 0, 1, or 2 -- it is -- the coating resin composition according to claim 1 which is a thing containing the unit of at least one sort of unsaturated monomers selected from epsilon-caprolactone denaturation things of an acrylic monomer with the hydroxyl group expressed.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]This invention relates to the coating resin composition which can form the coat which is excellent in a new coating resin composition, still more detailed acid resistance suitable as top coat, such as home electronics and an automobile shell, and scuff proofness.

[0002]

[Description of the Prior Art]Conventionally, as top coat painted by the automobile shell etc., the acrylic / melamine system hardening paint which mainly comprises an acrylic resin and melamine resin are used. However, in the paint of such a system, since basic melamine resin is contained so much, it is inferior to acid resistance and there is a fault of being easy to generate rain Jimi \*\* by acid rain. Therefore, use of the paint which a part of urethane system paint which does not contain melamine resin is used, and is hardened by the crosslinking reaction of a carboxyl group and an epoxy group is tried (JP,1-139653,A). setting the conventional finish coating film given to the automobile shell etc. on the other hand at the time of a car wash, etc. -- a pickpocket -- the coat of a dark color system in which a crack is easily attached and demand has been growing especially recently -- a pickpocket -- in order to invite the situations which are not preferred -- a crack is conspicuous -- improvement in the scuff proofness of a coat was desired. Therefore, the paint which research of former versatility is made, for example, comprises acrylic polyol resin, low-molecular-weight polyol resin, and melamine resin about the paint which gives the coat which is

excellent in scuff proofness is proposed (JP,64-43373,A, JP,64-43374,A). However, in these paints, since melamine resin is contained so much, the coat runs short of acid resistance, as described above, and there is a problem of being easy to generate rain Jimi by acid rain.

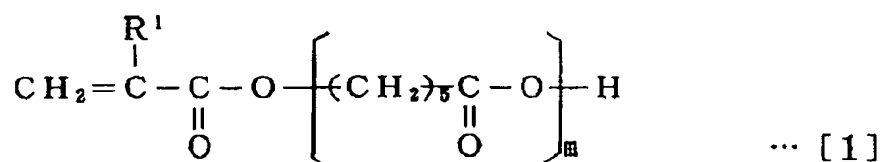
[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is a basis of such a situation, and the coat which is excellent in acid resistance and scuff proofness is formed, and it is made for the purpose of providing the coating resin composition suitably used as top coat, such as home electronics and an automobile shell.

[0004]

[Means for Solving the Problem] A result of having repeated research wholeheartedly this invention persons developing a coating resin composition which can form a coat which is excellent in acid resistance and scuff proofness, A hydroxyl group content acrylic copolymer which contains an unsaturation monomeric unit with a specific carboxyl group, and has acid value, a hydroxyl value, a number average molecular weight, and glass transition temperature in a predetermined range, With a resin composition which contains a hydroxyl group content acrylic copolymer which contains an unsaturation monomeric unit with an epoxy group, and has a weight per epoxy equivalent, a hydroxyl value, a number average molecular weight, and glass transition temperature in a predetermined range, and amino resin at a specific rate. It finds out that said purpose can be attained and came to complete this invention based on this knowledge. That is, this invention is the (A) general formula. [0005]

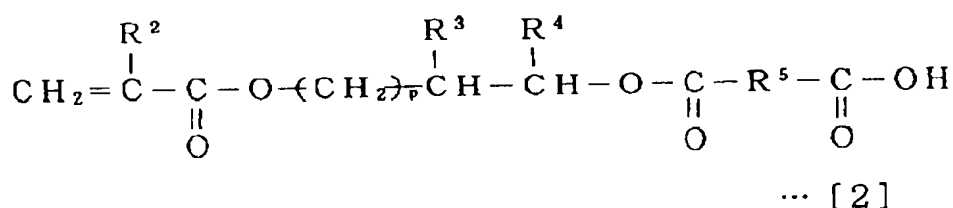
[Formula 5]



[0006] (A hydrogen atom or a methyl group, and m of R<sup>1</sup> in a formula are the integers of 1-5)

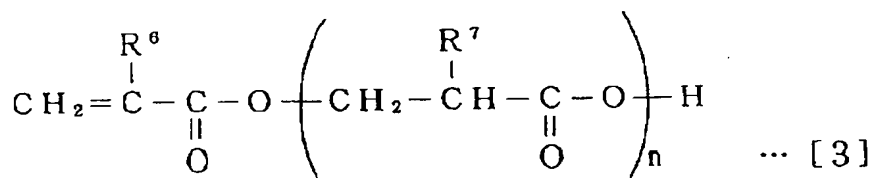
[0007]

[Formula 6]



[0008] (they may be the same or may differ mutually, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, and R<sup>4</sup> in a formula are a hydrogen atom or a methyl group, respectively, and p is [ R<sup>5</sup> is an organic group of the bivalence of the carbon numbers 2-10 and ] 0, 1, or 2) -- and [0009]

[Formula 7]

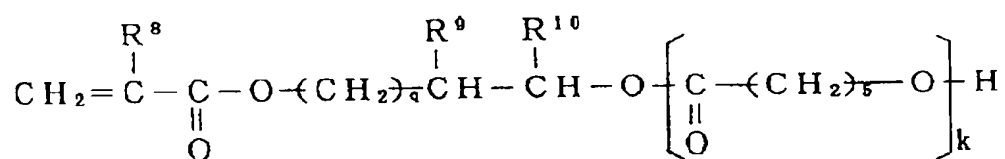


[0010](R<sup>6</sup> and R<sup>7</sup> in a formula are a hydrogen atom or a methyl group, respectively, and) it may be the same in them or may differ mutually -- n -- the integer of 1-10 -- it is -- the acid value containing the unit with at least one sort of carboxyl groups selected from the compounds expressed of an unsaturated monomer -- 25 to 125 mgKOH/g, The hydroxyl value 30 - 150 mgKOH/g, the number average molecular weights 500-10,000, and a glass-transition-temperature-20-40 \*\* acrylic copolymer, (B) The weight per epoxy equivalents 230-1500 containing an unsaturation monomeric unit with an epoxy group, the hydroxyl value 30 - 150 mgKOH/g, the number average molecular weights 500-10,000, and a glass-transition-temperature-20-40 \*\* acrylic copolymer, (C) Comprise amino resin and the functional group ratio of the carboxyl group of the (A) ingredient and the epoxy group of the (B) ingredient is 0.5:1-2:1 in a mole ratio, And the content of the (C) ingredient provides the coating resin composition characterized by being 5 to 25 % of the weight to the amount of sum total solid content of the (A) ingredient, the (B) ingredient, and the (C) ingredient. [0011]Hereafter, this invention is explained in detail. In order to improve the scuff proofness of a coat, it is necessary to give high entropy elasticity to a coat. since modification will recover the coat with high entropy elasticity momentarily to the stress which scrapes the surface if modification is small and stress is moreover removed after modification -- a pickpocket -- a crack is not attached easily. In order to obtain a coat with such high entropy elasticity, crosslinking density will not become large (the molecular weight between bridge construction is small) about the network structure, if the molecular structure between the points constructing a bridge is not the thing excellent in pliability. [0012]In this invention constituent, an acrylic copolymer used as a (A) ingredient has a carboxyl group, and constructs a bridge by carrying out an esterification reaction to an epoxy group of an acrylic copolymer used as a (B) ingredient. Crosslinking reaction of the two class hydroxyl groups formed according to this bridge construction is carried out to amino resin of the (C) ingredient as well as a hydroxyl group which a \*\* (A) ingredient and the (B) ingredient contain. With combination of such crosslinking reaction, this invention constituent can form a big coat of crosslinking density. An acrylic copolymer of the (A) ingredient in this invention constituent needs to contain a unit with at least one sort of carboxyl groups selected from compounds expressed with said general formula [1], [2], and [3] of an unsaturated monomer. An unsaturated monomer with these carboxyl groups, Distance of a carbon-carbon double bond and a carboxyl group which are kept to a polymerization compared with the most common acrylic acid and methacrylic acid as an acrylic monomer which have a carboxyl group is long, A carboxyl group is effective in excelling in reactivity, since it is hard to receive steric exclusion of a main chain, and obtaining a big coat of crosslinking density after polymer formation. Since an ester bond which is excellent in flexible flexibility exists in a side chain between a main chain and a carboxyl group, the network structure acquired by bridge construction with said carboxyl group and an epoxy group becomes the thing excellent in pliability. Therefore, the coating resin composition of this invention can form a coat which is excellent in scuff proofness.

[0013]An unsaturated monomer which has a carboxyl group expressed with said general formula [1], [2], or

[3] as one of the raw material monomers is used for an acrylic copolymer of the (A) ingredient in this invention constituent. As an unsaturated monomer expressed with this general formula [1], As an unsaturated monomer which epsilon-caprolactone denaturation thing of acrylic acid or methacrylic acid is mentioned, and is expressed with a general formula [2], (Meta) Acrylic acid 2-hydroxyethyl, acrylic acid (meta) hydroxypropyl, (Meta) Hydroxyl group content acrylic monomers, such as acrylic acid hydroxybutyl, What denaturalized with reactive derivatives, such as aliphatic dicarboxylic acid and aromatic dicarboxylic acid, such as succinic acid, adipic acid, azelaic acid, sebacic acid, phthalic acid, isophthalic acid, terephthalic acid, and hexahydrophthalic acid, or an acid anhydride of those, ester, and acid halide, is mentioned. As an unsaturated monomer furthermore expressed with this general formula [3], a Michael addition reaction thing of acrylic acid or methacrylic acid can be mentioned. A thing with an unsaturated monomer with these carboxyl groups can be obtained as a commercial item. As this commercial item, for example A product made from ARONIKKUSU M-5300[Toagosei Chemical industry, What [ added 2 mol of epsilon-caprolactones to a trade name and 1 mol of acrylic acid ]], ARONIKKUSU M-5400 [addition of a product made from Toagosei Chemical industry, trade names, acrylic acid 2-hydroxyethyl, and phthalic anhydride], ARONIKKUSU M-5500 [addition of a product made from Toagosei Chemical industry, trade names, acrylic acid 2-hydroxyethyl, and a succinic anhydride], ARONIKKUSU M-5600 [a product made from Toagosei Chemical industry, trade names, and acrylic acid dimer obtained by a Michael addition reaction of acrylic acid], A product made from light ester HOA-MS[Kyoeisha Fatty chemistry Industry, a trade name, Addition [ of acrylic acid 2-hydroxyethyl and a succinic anhydride ]], light ester HO-MS [addition of a product made from Kyoeisha Fatty chemistry Industry, trade names, methacrylic acid 2-hydroxyethyl, and a succinic anhydride], etc. are mentioned. One sort of unsaturated monomers with these carboxyl groups may be used, and may be used combining two or more sorts. An unsaturated monomer which has a hydroxyl group as other raw material monomers is used for an acrylic copolymer of a \*\* (A) ingredient. As an unsaturated monomer with this hydroxyl group, it is a general formula, for example. [0014]

[Formula 8]



... [ 4 ]

[0015](R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, and R<sup>10</sup> in a formula are a hydrogen atom or a methyl group, respectively, and) they may be the same or may differ mutually -- k -- the integer of 1-5, and q -- 0, 1, or 2 -- it is -- epsilon-caprolactone denaturation thing of an acrylic monomer with the hydroxyl group expressed is preferred. Since the hydroxyl group of the side chain end after polymer formation cannot receive steric exclusion of a main chain easily and a side chain is excellent in pliability, such a monomer is effective in obtaining the coat which is excellent in scuff proofness. As an unsaturated monomer expressed with said general formula [4], For example (meta), what added 1-5 mol of epsilon-caprolactones to the acrylic monomer with hydroxyl groups, such as acrylic acid 2-hydroxyethyl, acrylic acid (meta) hydroxypropyl, and acrylic acid (meta) hydroxybutyl, and denaturalized is mentioned. As a commercial item of such a thing, for example Plaque cell FA-1[Dai-Cell]

Chemical Industries, Ltd. make, Addition [ of a trade name 1 mol of acrylic acid 2-hydroxyethyl, and 1 mol of epsilon-caprolactones ]], Plaque cell FA-4 [the addition of the Daicel Chemical Industries, Ltd. make, trade names, 1 mol of acrylic acid 2-hydroxyethyl, and 4 mol of epsilon-caprolactones], a plaque -- a cell -- FM -one -- a plaque -- a cell -- FM -two -- a plaque -- a cell -- FM -three -- a plaque -- a cell -- FM -four -- [ -- any -- Daicel Chemical Industries -- Co., Ltd. -- make -- a trade name -- methacrylic acid -- two - hydroxyethyl -- one -- mol -- epsilon - a caprolactone -- one -- mol -- two -- mol -- three -- mol -- four -- mol -- an addition -- ] -- etc. -- mentioning -- having .

[0016]A denaturation thing with a hydroxyl group other than such a lactone denaturation acrylic monomer of an unsaturated monomer publicly known as an unsaturated monomer and an unsaturated monomer can be used. As such a thing, for example (meta) Acrylic acid 2-hydroxyethyl, (Meta) 2-hydroxypropyl acrylate, acrylic acid (meta) 3-hydroxypropyl, (Meta) Hydroxy alkyl ester of the carbon numbers 2-4 of acrylic acid, such as acrylic acid hydroxybutyl, or methacrylic acid, alpha, and beta-unsaturated carboxylic acid, An addition with mono epoxy compounds, such as car Jura E10 [product made from Shell Chemicals and trade name] and alpha olefin epoxide, etc. are mentioned. One sort of unsaturated monomers with these hydroxyl groups may be used, and may be used combining two or more sorts.

[0017]According to a request, other unsaturated monomers can be used for an acrylic copolymer of a \*\* (A) ingredient as a copolymerization ingredient. As other unsaturated monomers, for example Methyl (meta) acrylate, Ethyl (meta) acrylate, n-propyl (meta) acrylate, Isopropyl (meta) acrylate, n-butyl (meta) acrylate, Isobutyl (meta) acrylate, sec-butyl (meta) acrylate, t-butyl (meta) acrylate, cyclohexyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, n-octyl (meta) acrylate, Lauryl (meta) acrylate, tridecyl (meta) acrylate, Styrene derivatives, such as alkyl ester of the carbon numbers 1-18 of acrylic acid (meta), such as stearyl (meta) acrylate, styrene, alpha-methylstyrene, and p-vinyltoluene, and also acrylonitrile, acrylamide, vinyl acetate, etc. are mentioned. One sort of these monomers may be used and they may be used combining two or more sorts.

[0018]In this invention constituent, acid value an acrylic copolymer of this (A) ingredient 25 - 125 mgKOH/g, 30 - 100 mgKOH/g and a hydroxyl value preferably 30 - 150 mgKOH/g, desirable -- 30 - 120 mgKOH/g and a number average molecular weight -- 500-10,000 -- desirable -- 1500-4500, and glass transition temperature -it is required for there to be 20-40 \*\* in the range of -10-20 \*\* preferably. Since crosslinking reaction with an epoxy group of the (B) ingredient does not fully occur in less than 25 mgKOH/g in this acid value, crosslinking density is low and inferior to the scuff proofness of a coat, and if 125 mgKOH/g is exceeded, solubility over a solvent and compatibility over the (B) ingredient or the (C) ingredient will fall. On the other hand, less than 30 mgKOH/g of a hydroxyl value is [ crosslinking reaction with the (C) ingredient ] insufficient, crosslinking density is low, and it is inferior to the scuff proofness of a coat, and if 150 mgKOH/g is exceeded, solubility over a solvent and compatibility over the (B) ingredient or the (C) ingredient will fall. Since crosslinking density of a coat obtained by a number average molecular weight being inferior to hardenability by less than 500 is low, when it is inferior to scuff proofness and 10,000 is exceeded, viscosity at the time of coat formation is high, mobility falls, and the smooth painted surface is not acquired. A number average molecular weight as used in the field of this invention is the value calculated from an analytical curve which created polystyrene as a standard substance by GPC. If glass transition temperature runs short of film hardness less than [ -20 \*\* ] and exceeds 40 \*\*, the pliability of a coat will become

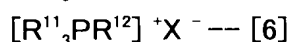
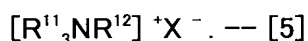
insufficient and scuff proofness will fall.

[0019]As an unsaturated monomer which has an epoxy group used as one of the raw material monomers in an acrylic copolymer of the (B) ingredient in this invention constituent, For example, glycidyl (meta) acrylate, 3, 4-epoxycyclohexyl (meta) acrylate, allyl glycidyl ether, etc. are mentioned, and one sort of these may be used and may be used combining two or more sorts. As an unsaturated monomer which has a hydroxyl group used as other raw material monomers in an acrylic copolymer of a \*\* (B) ingredient, An unsaturated monomer with a hydroxyl group illustrated in explanation of an acrylic copolymer of the aforementioned (A) ingredient can be mentioned, and one sort of these may be used and may be used combining two or more sorts. In an acrylic copolymer of a \*\* (B) ingredient, other unsaturated monomers can be used as a copolymerization ingredient according to a request. Other unsaturated monomers illustrated in explanation of an acrylic copolymer of the aforementioned (A) ingredient as other unsaturated monomers can be mentioned, and one sort of these may be used and may be used combining two or more sorts.

[0020]an acrylic copolymer of this (B) ingredient — a weight per epoxy equivalent — 230–1500 — 250–1000, and a hydroxyl value 30 to 150 mgKOH/g preferably, desirable — 30 – 120 mgKOH/g and a number average molecular weight — 500–10,000 — desirable — 1500–4500, and glass transition temperature — it is required for there to be 20–40 \*\* in the range of –10–20 \*\* preferably. This weight per epoxy equivalent of a hardening strain of a coat is large at less than 230, shrinkage occurs in a paint film surface, the smooth painted surface is not acquired, if 1500 is exceeded, crosslinking reaction with a carboxyl group of the (A) ingredient will not fully occur, but it becomes a small coat of crosslinking density, and scuff proofness falls. This weight per epoxy equivalent is expressed with the weight g number of resin per epoxy group 1gEq. On the other hand, less than 30 mgKOH/g of a hydroxyl value is [ crosslinking reaction with the (C) ingredient ] insufficient, crosslinking density is low, and it is inferior to the scuff proofness of a coat, and if 150 mgKOH/g is exceeded, solubility over a solvent and compatibility over the (A) ingredient or the (C) ingredient will fall. Since crosslinking density of a coat obtained by a number average molecular weight being inferior to hardenability by less than 500 is low, when it is inferior to scuff proofness and 10,000 is exceeded, viscosity at the time of coat formation is high, mobility falls, and the smooth painted surface is not acquired. If glass transition temperature runs short of film hardness less than [ –20 \*\* ] and exceeds 40 \*\*, the pliability of a coat will become insufficient and scuff proofness will fall. About a manufacturing method of an acrylic copolymer of the aforementioned (A) ingredient, and an acrylic copolymer of the (B) ingredient, there is no restriction in particular and it can manufacture by a method commonly used in manufacture of an acrylic copolymer for paints conventionally, for example, a solution polymerization method etc. [0021]In this invention constituent, amino resin is used as a (C) ingredient. As this amino resin, melamine, benzoguanamine, urea, etc. and formaldehyde, for example Condensation or after carrying out copolycondensation, Alkyl ether-ized amino resin which etherified a generated methylol group selectively or thoroughly with alcohol, such as methanol, ethanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, and isobutanol, is used. In this invention constituent, the aforementioned (A) ingredient and the (B) ingredient require that a functional group ratio of a carboxyl group of the (A) ingredient and an epoxy group of the (B) ingredient should blend by a mole ratio at 0.5:1–2:1 and a rate which is preferably set to 0.6:1 to 1.5:1. If this mole ratio deviates from said range, one functional groups run short substantially to a functional group of another side, sufficient crosslinking reaction does not occur, but

crosslinking density of a coat is low and its scuff proofness is inferior in it. Content of the (C) ingredient in this invention constituent requires that there should be 5 to 25 % of the weight in 10 to 23% of the weight of a range preferably to the amount of sum total solid content of a \*\* (A) ingredient, the (B) ingredient, and the (C) ingredient. At less than 5 % of the weight, crosslinking density of a coat is low, this quantity is inferior to scuff proofness in it, and if it exceeds 25 % of the weight, the acid resistance of a coat will fall. [0022] In a form of a solution, a coating resin composition of this invention is usually used, and as a solvent, For example, hydrocarbon systems, such as hexane, heptane, octane, xylene, and toluene, Ethyl acetate, butyl acetate, amyl acetate, acetic acid ethylene glycol monomethyl ether, An ester system of acetic acid diethylene glycol monoethyl ether etc., hexyl ether, Dioxane, ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, Ethylene glycol monobutyl ether, ethylene glycol diethylether, Ether systems, such as diethylene-glycol monobutyl ether, methyl alcohol, Ethyl alcohol, isopropyl alcohol, butyl alcohol, amyl alcohol, Alcohol systems, such as 2-ethylhexyl alcohol and cyclohexanol, ketone systems, such as methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, cyclohexanone, and isophorone, -- further -- SUWAZORU 310, SUWAZORU 1000, and SUWAZORU 1500[--- all can use conveniently aromatic petroleum solvent systems, such as COSMO OIL CO., LTD. make and trade name], etc. An ultraviolet ray absorbent, light stabilizer, a leveling agent, a flow regulator, a color, paints, a curing catalyst, etc. can be blended with a coating resin composition of this invention if needed.

[0023] Next, this curing catalyst is explained concretely. this invention constituent can be hardened by the reaction of a hydroxyl group in an esterification reaction of a carboxyl group of the (A) ingredient, and an epoxy group of the (B) ingredient and the (A) ingredient, and the (B) ingredient, and amino resin of the (C) ingredient, and these reactions can be promoted by addition of a specific catalyst. As a catalyst which promotes the former reaction, Lewis acid is preferred. Specifically, they are tin chloride, zinc chloride, an aluminium chloride, boron trifluoride etherate, boron trifluoride phenolate, and also general formula



$R^{11}$  in a formula --- an alkyl group of the carbon numbers 1-12, and an alkenyl group. They are an aryl group, the Al Caleel group, an alkanol group, or a cycloalkyl group, Two  $R^{11}$  may form heterocycle which combines with each other and uses N, P, O, or S as a hetero atom,  $R^{12}$  A hydrogen atom, an alkyl group of the carbon numbers 1-12, an alkenyl group, An aryl group, the Al Caleel group, and  $X^-$   $SbF_6^-$ ,  $AsF_6^-$ ,  $PF_6^-$ , or  $BF_4^-$  --- it is --- ammonium, phosphonium and oxonium which are expressed, a sulfonium compound, etc. can be used.

[0024] As a catalyst of the latter reaction, for example P-toluenesulfonic acid, Dodecylbenzenesulfonic acid, dinonylnaphthalene sulfonic acid, dinonylnaphthalene disulfon acid, methanesulfonic acid, ethane sulfonic acid, and an aliphatic-sulfonic-acid system surface-active agent --- de--- an acid catalyst of sulfonic acid, such as an aliphatic-sulfonic-acid compound produced by positive-ion-izing, monomethyl phosphoric acid, monoethyl phosphoric acid, dimethylphosphoric acid, diethylphosphoric acid, etc. can be used. Said acid catalyst Under the present circumstances, amines, for example, monoethyl amine, n-propylamine, Isopropylamine, n-butylamine, isobutyl amine, a sec-butylamine, Primary amine, such as tert-butylamine and pentylamine, diethylamine, Dipropyl amine, diisopropylamine, dibutyl amine, diisobutylamine, Neutralizing salt with the third class amines, such as the second class amines, such as dipentylamine, trimethylamine,

triethylamine, tripropylamine, tributylamine, pyridine, and N-methylmorpholine, does not interfere, either. Said acid catalyst A monofunctional epoxy compound, for example, phenyl glycidyl ether, It can be considered as beta-hydroxy ester object with BASA tic acid glycidyl ester, styrene oxide, a bisphenol A type epoxy compound, etc., and can also be considered as an ester body with aliphatic series or the alicyclic first class, the second class, or the third class alcohol. As for an addition of these catalysts, it is desirable that it is in 0.01 to 2% of the weight of a range to the amount of sum total solid content of the (A) ingredient in this constituent, the (B) ingredient, and the (C) ingredient.

[0025]this invention constituent can be used as clear top coat which does not contain colorant, or coloring top coat containing colorant. As this colorant, for example Azo, such as a perylene system, an azo rake system, monoazo, and JISUAZO, Inorganic pigments, such as organic colors, such as copper-phthalocyanine systems, such as a quinacridone series, copper phthalocyanine blue, and Phthalocyanine Green, iron oxide, carbon black, and a titanium dioxide, are used preferably. In using this invention constituent as clear top coat, it paints combining base coating which usually contained colorant. That is, on this base coat, a clear coating material is painted by wet one wet, and a coat is formed with a two quart 1 baking method which carries out heat cure simultaneously. In using as coloring top coat containing colorant, it forms a coat with an one quart 1 baking method which does not paint an aforementioned two quart 1 baking method or this base coating painted combining a colored base coat paint. It is desirable for an air spray, airless spray, and a rotation atomization method to perform paint of this invention constituent, for example, and thickness of a coat formed is usually chosen in 20-60 micrometers. The range of cooking temperature of 120-160 °C is preferred, and a for [ 10 to 60 minutes ] grade is enough as cooking time.

[0026]

[Example]Next, although an example explains this invention still in detail, this invention is not limited at all by these examples. The coat performance was evaluated in accordance with the following methods.

(1) Viewing estimated paint-film-appearance paint film appearance in accordance with the following judging standard from a feeling of smooth nature and gloss.

O : — dramatically — fitness \*\*: — a little — defect xpoor:(2) pencil-hardness JIS K-5400 It is based on 8.4.2 (1990) and a hand lacing method.

(3) 2 ml of acid-proof 40wt% sulfuric acid was put on the specimen at spot form, and 50 °C estimated the abnormalities of the coat in accordance with the following judging standard after neglect visually for 20 minutes.

O : — dramatically — fitness O:fitness \*\*: — the abnormalities of the coat were visually judged a little for the defect xpoor:(4) boiling-water-resistance specimen after a 3-hour dipping in ebullition water.

[0027](5) Damage to the coat at the time of shooting, inserting a specimen into a mold and dropping 500-g weight from a height of 40 cm 6.35 mm in radius was visually judged using the shock-proof E. I. du Pont de Nemours type ball impact test machine [JIS K-5400 8.3.2 (1990)].

(6) The specimen was fixed to a 15-cm position from the center of the car wash brush for the product cars made from scuff proofness polyethylene, and viewing estimated the crack on the painted surface at the time of rotating a car wash brush at 400 rpm under a stream for 1 hour in accordance with the following judging standard.

O : a crack is hardly found in the painted surface.



O : a crack is found a little in the painted surface.

x: A crack is densely found in the painted surface.

(7) Using the accelerated-weathering-resistance sunshine carbon arc light type [JIS K-5400 9.8.1 (1990)], the 60 – 60 degree specular-gloss value of the coat was measured after 1000-hour exposure, and it compared with the gloss value at the time of being un-exposed.

(8) creating the independent coat of the molecular weight finish coating film between bridge construction -- Dynamic-viscoelasticity-measurement Machine [-- a cage ene tech -- make -- the relation between dynamic viscoelasticity and temperature was measured by RHEOVIBRON and DDV-II-EA], and the molecular weight between bridge construction was calculated with the following formula.

$Mc = 3\rho RT/Eh$  [however, as for coating density ( $g/cm^3$ ) and R, the molecular weight between bridge construction and  $\rho$  are [  $Mc$  / elevated-temperature elastic-modulus arrival temperature (degree K) and  $Eh$  of a gas constant ( $8.31 \times 10^{-7} \text{ dyn-cm/mol-K}$ ) and T ] elevated-temperature elastic moduli ( $\text{dyn/cm}^2$ )]

[0028]The example 1 of manufacture – the manufacturing temperature meter of 6 acrylic copolymer solution A-1 to A-6, A reflux condenser and an agitator in 4 mouth flask which it had SUWAZORU 1000[COSMO OIL CO., LTD. make, Aromatic solvent]40 weight section and n-butanol 10 weight section were taught, and after heating under churning and carrying out temperature up to 130 \*\*, holding the temperature uniformly, the monomeric mixture given in the 1st table was required for 2 hours, and it added. t-butylperoxy benzoate 0.6 weight section and SUWAZORU 1000 after holding after the end of addition for further 1 hour The mixture with 2.4 weight sections was added, and after holding after that for 2 hours, it cooled. Subsequently, n-butanol was added and solid content 50wt% of the acrylic copolymer solution A-1 to A-6 was manufactured. The physical properties of the acrylic copolymer in A-1 to A-6 are shown in the 1st table.

[0029]The acrylic copolymer solution A-7 and A-8 were manufactured like the example 1 of comparison manufacture, 2 acrylic copolymer solution A-7, and the examples 1-6 of manufacture manufacture of A-8. The weighted solidity of the acrylic copolymer in A-7 and A-8 is shown in the 1st table.

[0030]

[Table 1]

第 1 表

	製造例 1	製造例 2	製造例 3	製造例 4	製造例 5	製造例 6	比較製造例 1	比較製造例 2
アクリル系共重合体溶液種類	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8
アロニックス M-5300	29.60	-	-	-	-	-	-	-
アロニックス M-5600	-	18.70	18.70	18.70	9.40	31.20	-	6.20
ブラクセル FM-1	26.10	26.10	-	26.10	43.50	13.00	-	26.10
メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル	-	-	13.90	-	-	-	13.90	-
メタクリル酸 2-エチルヘキシル	20.00	15.00	20.00	10.00	20.00	15.00	20.00	10.00
メタクリル酸 シクロヘキシル	-	-	-	28.20	-	-	-	26.70
スチレン	15.83	5.00	-	10.00	8.40	5.00	-	5.00
メタクリル酸 n-ブチル	8.47	31.00	41.00	7.00	18.70	34.10	45.30	26.00
アクリル酸 n-ブチル	-	4.20	6.40	-	-	1.70	13.10	-
アクリル酸	-	-	-	-	-	-	7.70	-
合 計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
t-ブチルペルオキシベンゾエート	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70
水酸基価 (mgKOH/g)	60	60	60	60	100	30	60	60
酸 価 (mgKOH/g)	60	60	60	60	30	100	60	20
ガラス転移温度 (°C)	5	5	10	28	5	10	10	25
数平均分子量	1900	3500	4100	2600	3300	2100	5000	4500

[0031]The example 7 of manufacture - the manufacturing temperature meter of 10 acrylic copolymer solution B-1 to B-4, SUWAZORU 100040 weight section and n-butanol 10 weight section were taught to 4 mouth flask provided with the reflux condenser and the agitator, and after heating under churning and carrying out temperature up to 130 \*\*, holding the temperature uniformly, the monomeric mixture given in the 2nd table was required for 2 hours, and it added. After the end of addition, after holding for further 1 hour, the mixture of t-butylperoxy benzoate 0.6 weight section and 10002.SUWAZORU 4 weight section was

added, and after holding after that for 2 hours, it cooled. Subsequently, SUWAZORU 1000 was added and solid content 50wt% of the acrylic copolymer solution B-1 to B-4 was manufactured. The weighted solidity of the acrylic copolymer in B-1 to B-4 is shown in the 2nd table.

[0032]The acrylic copolymer solution B-5 to B-7 was manufactured like the example 3 of comparison manufacture – the examples 7-10 of manufacture manufacture of 5 acrylic copolymer solution B-5 to B-7. The weighted solidity of the acrylic copolymer in B-5 to B-7 is shown in the 2nd table.

[0033]

[Table 2]

アクリル系共重合体溶液種類	製造例7		製造例8		製造例9		製造例10		比較製造例3		比較製造例4		比較製造例5	
	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8	B-9	B-10	B-11	B-12	B-13	B-14
単量体混	56.80	28.40	28.40	28.40	28.40	28.40	28.40	28.40	28.40	28.40	28.40	28.40	28.40	28.40
合物組成	17.40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(重量部)	-	33.70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	-	-	18.50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
メタクリル酸2-エチルヘキシル	10.00	10.00	20.00	10.00	20.00	10.00	10.00	10.00	20.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
スチレン	-	8.52	-	18.98	7.08	-	-	-	-	-	-	-	-	-
メタクリル酸n-ブチル	3.10	18.38	20.20	13.31	29.22	43.10	12.34	-	-	-	-	-	-	-
アクリル酸n-ブチル	12.70	-	12.90	-	-	9.80	-	-	-	-	-	-	-	-
合 計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
1-ブチルアルコール/エー	4.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
水酸基価 (mgKOH/g)	40	40	80	65	80	20	80	80	80	80	20	20	80	80
エポキシ当量 (g/eq)	250	500	500	500	1596	500	500	500	1596	500	500	500	500	500
ガラス転移温度 (°C)	10	5	12	26	9	10	50	50	9	10	10	10	50	50
数平均分子量	1600	2400	2200	2100	2300	2800	1900	1900	2300	2800	2800	2800	1900	1900

[0034]Top coat A-H of the presentation shown in the 3rd table of preparation of Examples 1-8 (1) top coat

was prepared. except for the ingredient shown in each top coat in the 3rd table -- as an ultraviolet ray absorbent and light stabilizer -- the tinuvin 900 (the Ciba-Geigy make.) a trade name and the tinuvin 440 (the Ciba-Geigy make, trade name) -- MODAFURO (Monsanto Co. make, trade name) 0.5 weight section was added for one weight section to resin-solid-content 100 weight section as a leveling agent, respectively. Thus, the mixed solution (weight ratios 90/10) of SUWAZORU 150/n-butanol adjusted the obtained top coat to viscosity 25 seconds (Ford cup #4 / 20 \*\*), and paint was presented with it.

[0035]

[Table 3]

上塗り塗料種類			実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
			A	B	C	D
上塗り塗料組成 (重量部)	(A)成分	種 類	A-1	A-2	A-3	A-4
		配合量 (固形分)	59.3	53.4	52.1	50.2
	(B)成分	種 類	B-1	B-2	B-3	B-4
		配合量 (固形分)	22.7	28.6	27.9	26.8
	(C)成分	種 類	スーパベッカミン L-117-60 <sup>1)</sup>	スーパベッカミン L-117-60	スーパベッカミン L-117-60	スーパベッカミン L-117-60
		配合量 (固形分)	18.0	18.0	20.0	23.0
	合計量 (固形分)		100.0	100.0	100.0	100.0
		種 類	塩化亜鉛	塩化亜鉛	塩化亜鉛	塩化亜鉛
	触 媒	配合量 (固形分)	1.0	1.0	1.0	1.0
		種 類	—	ルビクロンレッド 451R <sup>2)</sup>	—	—
着色剤	配合量 (固形分)	—	1.0	—	—	
	種 類	—	—	—	—	
カルボキシシル基／エポキシ基 (当量比)			0.7	1.0	1.0	1.0

第 3 表 - 2

上塗り塗料種類			実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
			E	F	G	H
上塗り塗料組成 (重量部)	樹脂	種 類	A-5	A-6	A-5	A-3
		(A)成分 配合量 (固形分)	63.1	56.5	58.8	55.3
	樹脂 固形分	種 類	B-4	B-2	B-3	B-3
		(B)成分 配合量 (固形分)	16.9	33.5	26.2	24.7
	(C)成分	種 類	スーパーベッカミン L-117-60 <sup>1)</sup>	スーパーベッカミン L-117-60	サイメル303 <sup>3)</sup>	スーパーベッカミン L-117-60
		配合量 (固形分)	20.0	10.0	15.0	20.0
	合計量 (固形分)		100.0	100.0	100.0	100.0
	触 媒	種 類	塩化亜鉛	塩化亜鉛	塩化亜鉛／ドデシル ベンゼンスルホン酸	塩化亜鉛
		配合量 (固形分)	1.0	1.0	1.0／1.0	1.0
	着色剤	種 類	—	—	—	ラーベン5000 <sup>4)</sup>
配合量 (固形分)		—	—	—	5.0	
カルボキシシル基／エポキシ基 (当量比)			1.0	1.5	0.6	1.2

[0037]notes 1) The Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make, melamine resin, heating residue 60.0wt%, Trade name 2 TOSOH CORP. make, Quinacridone, trade name 3 Mitsui Cyanamid make, melamine resin, and heating residue 98.0wt% and trade name 4 colon BIAN chemical company make, carbon black, a trade name [0038](2) The creation examples 1-7 of the specimen created the specimen as follows, and evaluated the performance of the coat. Namely, on a dull steel sheet with a thickness of 0.8 mm which performed zinc phosphate chemical conversion, an epoxy system cationic electrodeposition paint [trade name "Aqua No.4200" Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make] is electrodeposited so that it may become about 20 micrometers of dry membrane thickness, Baking was performed at 170 \*\* for 20 minutes, further, the

intermediate coat [trade name "high EPIKONo.1" Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make] was applied so that it might become 35 micrometers of dry membrane thickness, baking was performed for 30 minutes at 140 \*\*, and it was considered as the raw material for an examination. After painting base coating [trade name "bell coat No.6000 and red" Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make] so that dry membrane thickness may be set to 18 micrometers, and allowing to stand for 3 minutes at a room temperature on this raw material for an examination, by wet one wet. Top coat A-G obtained above (1) was painted so that dry membrane thickness might be set to 30 micrometers, and it printed for 30 minutes at 140 \*\*. It asked for the coat performance about the obtained specimen, and the result was shown in the 4th table. Example 8 created the specimen as follows and evaluated the coat performance. That is, the raw material for an examination was created like said Examples 1-7, top coat H obtained above (1) on this was painted so that dry membrane thickness might be set to 30 micrometers, and it printed for 30 minutes at 140 \*\*, the specimen was created, and that coat performance was evaluated. A result is shown in the 4th table.

[0039]

[Table 5]

第 4 表

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
塗膜性能	塗膜外觀	◎	◎	◎	◎	◎	○	○
	鉛筆硬度	F	F	F	F	F	F	F
	耐酸性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	耐沸水性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐衝撃性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐スリ傷性	◎	◎	○	○	◎	◎	○
	促進耐候性 光沢保持率(%)	89	91	92	88	90	88	87
	架橋間分子量	350	330	290	280	380	210	340

[0040] Top coat a-f of the presentation shown in the 5th table of preparation of the comparative example 1-6 (1) top coat was prepared. except for the ingredient shown in each top coat in the 5th table -- as an ultraviolet ray absorbent and light stabilizer -- the tinuvin 900 and the tinuvin 440 -- MODAFURO 0.5 weight section was added for one weight section to resin-solid-content 100 weight section as a leveling agent, respectively. Thus, the partially aromatic solvent (weight ratios 90/10) of SUWAZORU 150/n-butanol

adjusted the obtained top coat to viscosity 25 seconds (Ford cup #4 / 20 \*\*), and paint was presented with it.

[0041]

[Table 6]

比較例 1		比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
上塗り塗料種類		a	b	c	d	e
上塗り塗料組成 (重量部)	種類	A-4	A-2	A-5	A-8	A-7
	(A)成分	65.2	45.6	42.3	67.9	29.5
	配合量 (固形分)					52.1
	樹脂	B-4	B-2	B-2	B-6	B-7
	(B)成分	34.8	24.4	37.7	12.1	50.5
	配合量 (固形分)					27.9
塗料組成 (重量部)	(C)成分	-	スーパベッカミン L-117-60	スーパベッカミン L-117-60	スーパベッカミン L-117-60	スーパベッカミン L-117-60
	配合量 (固形分)	-	30	20	20	20
	合計量 (固形分)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
触媒	種類	塩化亜鉛	塩化亜鉛	塩化亜鉛	塩化亜鉛	塩化亜鉛
	配合量 (固形分)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
カルボキシル基/エポキシ基 (当量比)		1.0	1.0	0.3	1.0	1.0

第 5 表

[0042](2) The raw material for an examination is created like the creation examples 1-8 of a specimen (2). After painting base coating [trade name "veil coat No.6000 and red" Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make] so that dry membrane thickness may be set to 18 micrometers, and allowing to stand for 3 minutes at a room temperature besides, by wet one wet. Top coat a-f obtained above (1) was painted so that dry membrane



thickness might be set to 30 micrometers, and it printed for 30 minutes at 140 \*\*. It asked for the coat performance about the obtained specimen, and the result was shown in the 6th table.

[0043]

[Table 7]

第 6 表

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
塗膜 性能	塗膜外觀	○	◎	◎	◎	◎	○
	鉛筆硬度	F	F	HB	F	F	F
	耐酸性	◎	×	◎	◎	◎	◎
	耐沸水性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐衝撃性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐スリ傷性	△	◎	△	△	△	△
	促進耐候性 光沢保持率(%)	88	91	90	89	92	87
	架橋間分子量	780	280	790	770	740	310

[0044]

[Effect of the Invention]The coating resin composition of this invention can form the coat general chemicals performance, physical performance, and weatherability excel [ coat ] in a good top, especially acid resistance and scuff proofness, for example, is suitably used as top coat, such as an automobile shell.

[Translation done.]